

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/030642 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/11, 7/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010373

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2003 (18.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 45 586.4 27. September 2002 (27.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Gabi [DE/DE]; Lange Rötterstr. 90, 68167 Mannheim (DE).
HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). SCHNEIDER, Tanja [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelungenstr. 5, 69469 Weinheim (DE).
MATHAUER, Klemens [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE). DROHMANN, Christian [DE/BE]; Magdalenenalei 164, B-2930 Brasschaat (BE).
NGUYEN-KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 24. Juni 2004

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 26/2004 vom 24. Juni 2004, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYMERS BASED ON N-VINYL CAPROLACTAM

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN AUF BASIS VON N-VINYLCAPROLACTAM

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic preparations, particularly for hair cosmetic applications, containing copolymers based on N-vinyl lactams and N-vinyl heterocyclic compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zubereitungen, insbesondere für haarkosmetische Anwendungen, die Copolymerisate auf der Basis von N-Vinyl-Lactamen und N-Vinyl-heterocyclischen Verbindungen enthalten.

WO 2004/030642 A1

Verwendung von Polymerisaten auf Basis von N-Vinylcaprolactam

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zubereitungen, insbesondere für haarkosmetische Anwendungen, die Copolymerisate auf der Basis von N-Vinyl-Lactamen und N-Vinyl-heterocyclischen Verbindungen enthalten.

10

Stand der Technik

N-Vinyl-Lactam enthaltende Copolymerisate wie Luviskol K, Luviskol VA, Luviquat Hold oder Luviskol Plus (BASF) werden

15 in kosmetischen, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

Für die Haarkosmetik werden in zunehmendem Maße Gelzubereitungen verwendet. Haarfestiger in solchen Gelzubereitungen sowie die

20 Gelzubereitung sollten die folgenden Anforderungen erfüllen. Nicht toxisch, klar, farblos, nicht klebrig, hohe Festigungswirkung, wenig hygroskopisch, gute Konsistenz.

Die hierbei verwendeten Copolymerisate zeigen noch teilweise

25 verbesserungsbedürftige Eigenschaften. Mit Ausnahme einiger nicht-ionischer Copolymere wie Luviskol K 90, -K30, Luviskol VA 64 (BASF) oder Polyvinylformamid sind die meisten Gele trüb bis opak. Ebenso ist die Wasseraufnahmebereitschaft sowie die Klebrigkeit der mit diesen Copolymerisaten behandelten Haare

30 zu hoch. Ebenso ist der Festigungseffekt noch verbesserungsfähig.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen obige Nachteile nicht auf.

Es wurde gefunden, dass kationisierbare, bevorzugt N-haltige Monomere mit einem Anteil bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%

35 besonders klare Gele mit guter Festigung ergeben. Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein kleiner Anteil Monomer C zu wesentlich verbesserten Eigenschaften führt.

40

45

2

In der DE-C 12 61 822 werden Mischpolymerisate von N-Vinylcaprolactam mit beispielsweise N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon beschrieben. Die Mischpolymerisate dienen als Mittel zur Verminderung der Pigmentwanderung beim Färben von Faser-
5 material mit Pigmentfarbstoff-Flotten.

Die EP 0 455 081 beschreibt Mischpolymerisate von

- 35 bis 65 Gew. % N-Vinylcaprolactam,
10 35 bis 65 Gew. % einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen
N-Vinylimidazol und 10 bis 60 Gew.-Teilen
N-Vinylpyrrolidon (was einem VI : VP (VI/VP)
Verhältnis zwischen 1 : 12 (1/12) und 5 : 1
(5/1) entspricht)
15 0 bis 4 Gew. % weiterer radikalisch copolymerisierbarer
Monomere,

sowie die Anwendung solcher Mischpolymere als Haarfestigungs-
und -haarpflegemittel.

20

- Die WO 9831328 beschreibt wässrige Zubereitungen, enthaltend
(a) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisats auf Basis von N-Vinyl-
caprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und (b) 0,1 bis
10 Gew.-% mindestens eines Polyoxyethylen-C₆-C₁₅-monoalkylethers,
25 sowie ihre Verwendung in kosmetischen Formulierungen.

- Die EP 0709411 beschreibt lösliche Copolymerisate mit 15 bis
84,99 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe von
N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon in
30 alkoholischer Lösung.

Gefunden wurde die Verwendung von Polymerisaten aus

- 1 bis 98,9 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
35 1 bis 98,9 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
0,1 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

40

wobei das Gewichtverhältnis von Monomer C zu Monomer B
(Monomer C/Monomer B) kleiner als 1:12 (1/12) ist,

bevorzugt

45

3

- 30 bis 59 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
40 bis 69 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
1 bis 4 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
5 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B (Monomer C / Monomer B) kleiner als 1:13 ist, in der Haarkosmetik

10

Besonders bevorzugt werden Polymerisate aus

- 35 bis 50 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
49 bis 62 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
15 1 bis 3 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

- 20 wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:14 ist,

in der Haarkosmetik, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

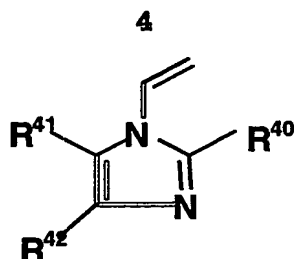
- 25 Besonders bevorzugt werden Polymere, bei den das Verhältnis von Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:15, insbesondere 1:20, ganz besonders 1:23, beträgt.

- Unter N-Vinylcaprolactam (Monomer A) ist N-vinyl-ε-Caprolactam zu verstehen. Monomer A wird in einer Menge von 1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 59 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-%, verwendet.

Als Monomer B wird Vinylpyrrolidon eingesetzt.

- 35 Monomer B wird in einer Menge von
1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 69 Gew.-%,
insbesondere 49 bis 62 Gew.-% eingesetzt.

- Als Monomer C wird ein Vinylimidazol der allgemeinen Formel XI
40 eingesetzt, worin R⁴⁰ bis R⁴² unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht. Bevorzugt steht R⁴⁰ bis R⁴² für Wasserstoff und Methyl



5

- Monomer C wird in einer Menge von
 10 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%,
 insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, eingesetzt.

Als Monomere D können folgende Monomere verwendet werden:

- 15 Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten
 können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



20 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR²¹, NH₂,
 -NHR²¹, N(R²¹)₂;

- 25 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺,
 Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkyl-
 ammonium und Tetraalkylammonium;

- die Reste R²¹ können identisch oder verschieden ausgewählt werden
 30 aus der Gruppe bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-
 kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,
 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder
 Ethoxypropyl.

- 35 R²⁰ und R¹⁹ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe
 bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigtkettige Alkyl-
 ketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und
 2-Ethoxyethyl.

- 40 Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten
 Monomeren (D) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure
 und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem
 beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten
 Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

45

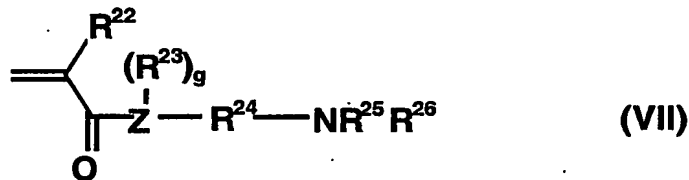
5

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylen-glykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten.

10

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VII)

15



20 mit

R²² = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R²³ = H, Methyl,

R²⁴ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

25 R²⁵, R²⁶ = C₁-C₄₀ Alkylrest,

Z = Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

30

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino mono-substituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

35

Bevorzugte Comonomere der Formel VII sind N,N-Dimethylamino-methyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

40

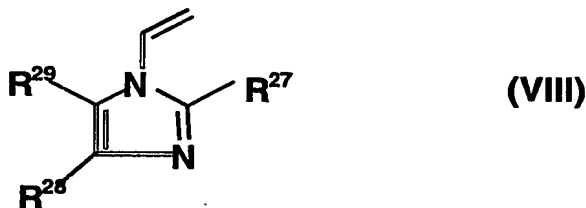
Ebenfalls verwendbare Monomere (D) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄ Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben

45

für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Monomere (D) sind Allylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel VIII geeignet, worin R²⁷ bis R²⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht:



Weitere geeignete Monomere (D) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IX)



30 mit R³⁰ = C₁- bis C₂₄-Alkyl

Weitere geeignete Monomere (D) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Comonomere (D) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropyl-

acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethyl-ethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxy-
 5 ethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

- 10 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl-
 15 amid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)-acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)-
 20 acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)-
 25 propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinyl-
 30 ether), Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

- Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie
 35 dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat,
 40 Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinyl-ether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat
 45 und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]-

8

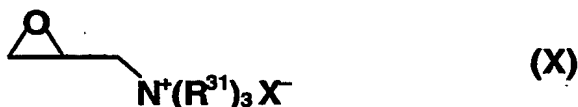
methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf
5 folgende Weise quaternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkyl-
halogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B.
Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethyl-
10 bromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Lauryl-
chlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und
Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternisierungsmittel sind
Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.
Die Quaternisierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden
15 wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durch-
geführt werden. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind: Methyl-
chlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der
20 Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren,
wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisier-
ten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden
25 ($R^{31} = C_1\text{- bis } C_{40}\text{-Alkyl}$).



30

Beispiele hierfür sind zum Beispiel:

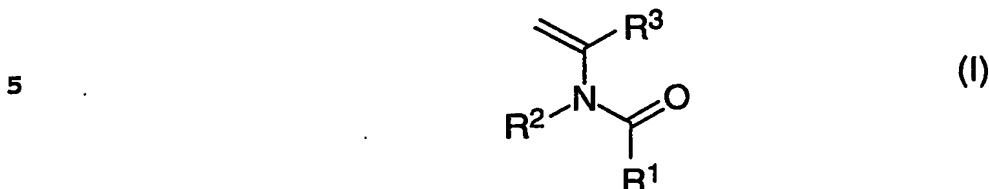
(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und
(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

35

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie
mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure,
Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder
Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisen-
40 säure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert
werden.

45

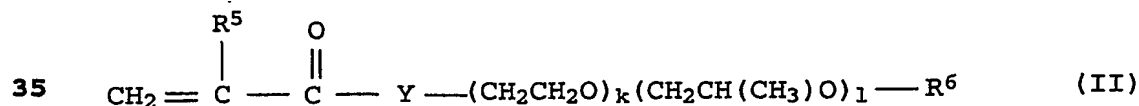
Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind offenkettige N-Vinylamidverbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei R^1 , R^2 , R^3 = H oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten sowie

- 10 offenkettige N-Vinylamidverbindung wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. Aus dieser
15 Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

- Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester α, β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen
20 verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole,
25 Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymeren. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymeren können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von
30 Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren. Bevorzugt als Monomer D sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

- 40 k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 500 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,
 R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, und
 R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl steht,
 45 Y für O oder NR^7 steht, wobei R^7 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht.

10

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-
5 propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R⁶ in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl,
10 n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y in der Formel II für O oder NH.

- 15 Geeignete Polyetheracrylate sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder
20 Epi-chlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R⁶-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten
25 Polymere verwendet werden.

- Als vernetzende Monomere (D) können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbon-
30 säuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether.

- Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige
35 Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexan-
40 diol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylen-
glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol,
45 Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer

11

- den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende
- 5 Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die ent-
- 10 sprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.
- 15 Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol,
- 20 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthal-
- 25 säure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

- 30 Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen,
- 35 z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

- Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren,
- 40 wie z.B., Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls
- 45 geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Malein-

12

säure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B.
5 Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, bei-
10 spielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan
15 oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte
20 mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethan-
25 diol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri-
30 allylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol,
35 Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Der Anteil der Monomeren (D) beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%.

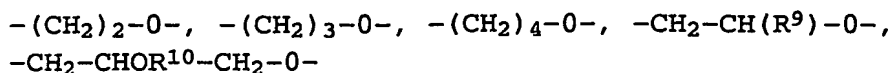
40 Das Polymer (E) wird bevorzugt ausgewählt aus

- E1) polyetherhaltigen Verbindungen
- E2) Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-einheiten einpolymerisiert enthalten
- 45 E3) Polymerisaten, die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkohol-Einheiten enthalten
- E4) natürliche Substanzen E4), die Saccharid-Strukturen enthalten

13

Als polyetherhaltige Verbindung E1) können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden. Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende

5 Struktureinheiten.



mit

10

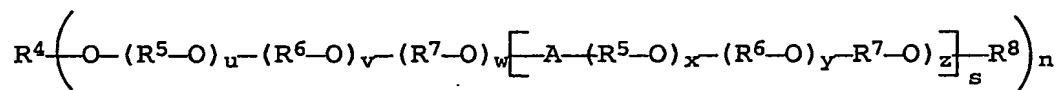
R^9 C_1 - C_{24} -Alkyl;

R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, $\text{R}^9-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^9-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$.

15 Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als Polymer (E) Polymerisate der allgemeinen

20 Formel II verwendet, mit einem Molekulargewicht >300



25

(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

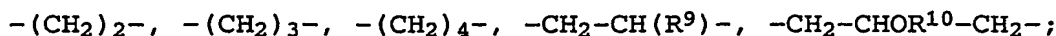
30

R^4 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, $\text{R}^9-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^9-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, Polyalkoholrest;

R^8 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, $\text{R}^9-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^9-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$;

35

R^5 bis R^7



R^9 C_1 - C_{24} -Alkyl;

40

R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, $\text{R}^9-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^9-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$;

A $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$,
 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$;

45

B $-(\text{CH}_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

14

n 1 bis 1000;
s 0 bis 1000;
5 t 1 bis 12;
u 1 bis 5000;
v 0 bis 5000;
10 w 0 bis 5000;
x 0 bis 5000;
15 y 0 bis 5000;
z 0 bis 5000.

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Poly-
20 alkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-
Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter
Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge
C₁-C₂₄ bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C₁-C₂₄ verethert
bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt
25 werden.

Als Alkylreste für R⁴ und R⁸ bis R¹⁰ seien verzweigte oder unver-
zweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl,
1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Di-
30 methylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methyl-
butyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethyl-
propyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,
3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethyl-
butyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl,
35 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethyl-
propyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-
2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl,
n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Penta-
decyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder
40 n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien
verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-, besonders bevorzugt
C₁-C₆-Alkylketten genannt.

45

15

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

5

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylen-

10 oxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylen-

15 oxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate verwendet werden.

20 Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.

25 Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure,

30 Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane

35 durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (E) Polymerisate der

40 allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen

45

16

unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- 5** R^4 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-, Poly-alkoholrest;
- R^8 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-;
- R^5 bis R^7
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁹)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;
- 10** R^9 C_1 - C_{12} -Alkyl;
- R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-;
- 15** n 1 bis 8;
- s 0;
- u 2 bis 2000;
- 20** v 0 bis 2000;
- w 0 bis 2000.
- 25** Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
- 30** R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-;
- R^8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-;
- R^5 bis R^7
- 35** -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁹)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;
- R^9 C_1 - C_6 -Alkyl;
- R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^9 -C(=O)-, R^9 -NH-C(=O)-;
- 40** n 1;
- s 0;
- 45** u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

- 5 Des weiteren können als Polyether (E1) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

- Als polyetherhaltige Verbindungen (E1) können aber auch
- 15 Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300
- 20 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

- 25 Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate E2), die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate einen Vinylpyrrolidon-Anteil von mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders
- 30 bevorzugt von mindestens 30 Gew.-%.

- Als Comonomere des Vinylpyrrolidons zur Synthese der Polymer (E2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-
- 35 1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

- Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c_3 - C_6 -
- 40 Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat,
- 45 Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester,

18

Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylen-glykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,
5 Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren
10 oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

Die Herstellung der Polymere (E) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die
15 unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid
20 und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

25 Die Homo- und Copolymeren (Polymere E2) besitzen K-Werte von mindestens 7, vorzugsweise 10 bis 250. Die Polymeren können jedoch K-Werte bis zu 300 haben. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die
30 je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate (E3), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders
35 bevorzugt 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation eines Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse, Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C₁-C₁₂-Carbonsäuren, ganz besonders
40 bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.

Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Polymere (E3) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon,
45 N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinyl-

19

imidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

- Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3)
- 5 sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c_3 - C_6 -Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearylester,
- 10 Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmeth-
- 15 acrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbesther, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate
- 20 und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.
- 25 Bevorzugt Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden.

- Die Herstellung der Polymere (E3) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder
- 30 Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind
- 35 beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch
- 40 geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

- Zur Herstellung der Polymere (E3) werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse
- 45 zumindest teilweise gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer

20

Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt, Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

- 10 Besonders bevorzugte Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Verseifung hergestellt werden. Solche Polyvinylalkoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich. Als Polymer (E) können aber auch natürliche
- 15 Substanzen (E4), die Saccharid-Strukturen enthalten, eingesetzt werden. Solche natürlichen Substanzen sind beispielsweise Saccharide pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder Produkte, die durch Metabolisierung durch Mikroorganismen entstanden sind, sowie deren Abbauprodukte. Geeignete Polymere (E4) sind
- 20 beispielsweise Oligosaccharide, Polysaccharide, oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Polysaccharide, oxidativ hydrolytisch abgebaute oder oxidativ enzymatisch abgebaute Polysaccharide, chemisch modifizierte Oligo- oder Polysaccharide und Mischungen davon.

25

Bevorzugte Produkte sind die in US 5,334,287 auf Spalte 4 Zeile 20 bis Spalte 5 Zeile 45 genannten Verbindungen.

- Bevorzugt werden als Monomere E und D wasserlösliche oder wasser-
- 30 dispergierbare Monomere eingesetzt, bevorzugt sind wasserlösliche Monomere.

Unter wasserlöslich wird verstanden, dass die Monomere bei 25°C zu mindestens 2 Gew.-% in Wasser löslich sind.

- 35 Die Polymerisate werden durch radikalische Polymerisation der Monomeren A bis D gegebenenfalls in Gegenwart der Polymeren E hergestellt. Hierbei arbeitet man unter den üblichen Polymerisationsbedingungen, zum Beispiel nach den Methoden der Fällungs-, Suspensions-, Emulsions-, Lösungs- oder Dispersions-
- 40 polymerisation sowie die Polymerisation in Substanz. Als besonders zweckmäßig hat sich die Lösungspolymerisation in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, in der Regel ein Alkohol oder in einem Wasser/Alkohol-Gemisch herausgestellt. Man arbeitet hierbei üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis
- 45 130°C, wobei die Umsetzung bei Normaldruck, Eigendruck oder vermindertem Druck durchgeführt werden kann.

21

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.-

- 5 Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat /
- 10 Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid / Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfinat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

15

Das Molekulargewicht und der K-Wert der Polymerisate lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise Polymerisationsdauer, Polymerisationstemperatur oder Initiatorkonzentration, und durch den

- 20 Gehalt an Vernetzer, und Regler in einem breiten Bereich variieren.

Die K-Werte der Polymerisate liegen in einem Bereich zwischen 10 bis 350, vorzugsweise 20 bis 200 und besonders bevorzugt

- 25 35 bis 110, ganz besonders zwischen 40 und 80. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C 1 %ig in wässriger Lösung gemessen.

Man wählt die Menge an Monomeren und Lösungsmittel zweckmäßiger-

- 30 weise so, dass man 20 bis 80 gew.-%ige Lösungen der Copolymerisate erhält. Das Polymere E wird dabei vor Monomerzugabe im Reaktionsgefäß in Wasser gelöst, gequollen oder dispergiert vorgelegt, bevorzugt wird eine 3 bis 70 gew.-%ige, insbesondere 3 bis 50 gew.-%ige Mischung verwendet.

35

Die Polymermischung kann gegebenenfalls einer zusätzlichen Nachpolymerisation sowie gegebenenfalls einer Nachbehandlung durch Wasserdampfdestillation, Behandlung mit Säuren/Laugen oder Oxidations- oder Reduktionsmitteln unterzogen werden. In einer

- 40 bevorzugten Ausführungsform wird das Polymerisat einer Wasserdampfdestillation unterzogen.

Zur Stabilisierung wird die Polymerlösung mit Euxyl® K 100

(Schülke & Mayr) mit Phenonip® (Clariant) oder mit einem alterna-

- 45 tiven Stabilisator versetzt.

22

Pulverförmig Produkte können durch Fällung, Sprühtrocknung aus geeigneten Lösungsmittelsystemen oder Gefriertrocknung erhalten werden.

- 5 Die mit den beschriebenen Filmbildnern formulierten Gele zeichnen sich durch verbesserte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik aus.

- Die erfindungsgemäßen Polymere können vorteilhaft in kosmetischen
10 Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

- Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf
15 Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

20

- Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen,
25 Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasive-seifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch- und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

30

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.

- 35 Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Anti-aknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

40

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Anti-faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegeelotionen und Feuchthalteelotionen vor.

45

23

In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymere besondere Wirkungen entfalten. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch
5 als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen
10 Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in
15 einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln noch in der
20 Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren,
25 pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser
30 und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

35 Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren,
40 Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C₆-C₃₀-Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

24

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, 5 Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt 10 werden sollen.

Als herkömmliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 15 Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete 20 Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls 25 weitere Vinylester (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben 30 Monomeren, wie z.B. C₄-C₃₀-Alkylester der Meth(acrylsäure), C₄-C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.

- Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, 35 Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische 40 Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan.

- Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und 45

25

deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen
5 zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

10 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von
15 Emulsionen bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich und gegebenenfalls vorteilhaft andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder
20 O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

25 Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymer übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

30 Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hier-
35 mit ausdrücklich Bezug genommen wird.

So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl-
40 oder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und
45 die wässrige Phasen etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicher-

weise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter:
C₁₂-C₁₈-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern von Hydroxystearinsäure
und C₁₂-C₃₀-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C₁₂-C₁₈-Fett-
säuren und Glycerin oder Polyglycerin; Kondensaten von Ethylen-
5 oxid und Propylenglycolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten
C₁₂-C₂₀-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen;
aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie
Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten
Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxy-
10 ethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und
Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder
Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-alkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der
15 Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle,
wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikro-
kristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche
Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und
Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-
20 Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn
unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsend-
punkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder
ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-,
Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder
25 i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetyl-
ricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle,
wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikon-
30 glycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse
verwenden, wie z.B. Carnauba-Wachs, Candellilawachs, Bienen-
wachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und
35 Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so her-
gestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatz-
behälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur
40 von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzen zu und
fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die gleiche
Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingre-
dienzen vorher gelöst hat; man rührt, bis man eine Emulsion der
gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur ab-
45 kühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

27

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise 5 verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

- 10 - Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycolmonoethylether;
- übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide
- 15 wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.
- 20 Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:
 - Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat;
 - 25 außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;
 - verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und -wachse;
 - 35 - Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;
 - 40 - Dialkylether;
 - Mineralöle und Mineralwachse;
 - Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter C₈-C₂₄-Alkancarbonsäuren; sie können
 - 45 ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder

28

natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Poly-
5 glycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem
10 Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch zur Verwendung in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten.

15 Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymeren üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöle, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe
20 und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale,
25 amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und
35 Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

40 Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-
45 dodecylbenzolsulfonat.

29

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

5

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol.
- 15 Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäure-ester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

- Außerdem können die Wasch, Dusch- und Badepräparate übliche
- 20 kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

- Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyl-
- 25 diallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose-derivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus
- 30 N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

- Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene
- 35 Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

- Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel
- 40 und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haar-emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-
- 45 Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen

30

als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten
5 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 10 c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

15

- Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-
- 20 aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-
- 25 hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.
- 30 Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI) oder Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer (INCI), Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer (INCI), PVM/MA Decadiene Crosspolymer, Cellulose-
- 35 derivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Potato Starch Modified, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates
- 40 Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyacrylamide and C13-14 Isoparaffin and Laureth-7, C13-14 Isoparaffin and Mineral
- 45 Oil and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysorbate 85, C13-14 Isoparaffin and Isostearyl Isostearate and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysorbate 60, Acrylates/

31

Aminoacrylates/C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, 5 Polyquaternium-44.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz 10 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren 15 Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 20 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, 25 Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft 30 Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylene/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; 35 VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat- 40 Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/ 45 Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyn 258 (Rohm & Haas; Acrylat/

Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

Beispiele

Die Herstellung der Polymerisate erfolgte nach den üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation in Wasser. Stellvertretend für alle übrigen Herstellvorschriften sei nachfolgend die Synthese der Polymerisate I, II, III, IV beschrieben.

33

I: Copolymer aus Monomer A,B,C polymerisiert in Gegenwart von Polymer E

5 Herstellung eines Polymerisates aus 56,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-% Vinylimidazol in Gegenwart von 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge) Mowiol® 4-88.

10 Eine Lösung von 10 g Mowiol® 4-88 in 50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 113 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 80 g Vinylcaprolactam in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

15 II: Copolymer aus Monomer A,B,C,D

20 Herstellung eines Polymerisates aus 55,0 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2,5 Gew.-% Vinylimidazol und 2,5 Gew.-% Bisomer® S10W (Fa. Laport). 200 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon, 5 g Vinylimidazol, 5 g Bisomer S10W und 80 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser wird innerhalb von 2 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 20 g Wasser innerhalb von 2,5 Stunden zugegeben. Anschließend wird 1 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

30 III: Copolymer aus Monomer A,B,C,D polymerisiert in Gegenwart von Polymer E

35 Herstellung eines Polymerisates aus 55 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 35 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2 Gew.-% Vinylimidazol und 8 % Vinylformamid, in Gegenwart von 5 Gew.-% Pluriol® E 4000 (bezogen auf die Gesamtmonomermenge). 10 g Pluriol® E 4000 wird in 200 g Wasser vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon, 4 g Vinylimidazol, 16 g Vinylformamid und 70 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser wird innerhalb von 2 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 20 g Wasser innerhalb von 2,5 Stunden zugegeben. Anschließend wird 1 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

34

IV: Copolymer aus Monomer A,B,C

5 Herstellung eines Polymerisates aus 51,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 45 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-% Vinylimidazol.

50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 103 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 90 g Vinylcaprolactam in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

Die Gelformulierungen wurden nach den folgenden Kriterien
15 beurteilt:

Aussehen:

Die Klarheit der Gele wurde im Vergleich zu bekannten Standards beurteilt

- 20
- | | | |
|---|-------------|-------------------------------|
| 1 | Klar | vergleichbar zu Luviskol K 30 |
| 2 | fast klar | vergleichbar zu Luviskol K 90 |
| 3 | leicht trüb | schlechter als Luviskol K 90 |
| 4 | trüb | |
| 5 | milchig | |

25

Klebrigkeit:

Die Klebrigkeit wurde nach Kempf bei 75 und 90 % relativer Luftfeuchte bei Umgebungstemperatur direkt an getrockneten Filmen der Gelformulierung bestimmt.

- 30
- | | |
|---|----------------|
| 1 | nicht klebrig |
| 2 | leicht klebrig |
| 3 | mäßig klebrig |
| 4 | stark klebrig |

35 Biegesteifigkeit:

Die Biegesteifigkeit wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt. Wie

- 40
- | | |
|---|----------|
| 1 | > 180 cN |
| 2 | > 150 cN |
| 3 | > 120 cN |
| 4 | > 90 cN |
| 5 | > 60 cN |

45

35

Curl Retention aus Lösung:

Die Curl Retention wurde an mit einer 3 % wässrigen Polymerlösung (Wasser) behandelten Haarsträhnen bestimmt.

- 1 > 50 %
 5 2 > 40 %
 3 > 30 %
 4 > 20 %

Curl Retention aus dem Gel

- 10 Die Curl Retention wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt.

- 1 > 80 %
 2 > 70 %
 3 > 60 %
 15 4 > 50 %

Vergleichsbeispiele:

	Zusammensetzung	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempff) 25°C, 75% r.F.	Klebrig- keit (Kempff) 25°C, 90% r.F.	Bt [cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F.	CR[%] Gel 25°C 90%r.F.
20	Luvitec VPC	3	—	—	—	—	—
	Luviskol Plus	4	—	—	—	—	—
25	Luviskol K30	1	2	3	5	4	4
	Luviskol K90	2	3	3	2	4	3
	Luviskol VA 64	2	1	5	5	4	4

- Luvitec VPC: Copolymer aus VP/Vcap 1:1
 Luviskol Plus: Homopolymer aus Vcap
 30 Luviskol K 30: Homopolymer aus VP
 Luviskol K 90: Homopolymer aus VP
 Luviskol VA 64: Copolymer aus VP/Vac 3:2

35

40

45

Beispiele 1

VP-Vcap-VI Copolymersysteme

5		Zusammen- setzung	Verhältnis	Aussehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C, 75% r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C, 90% r.F.	Bt[cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F.	CR[%] 25°C 90%r.F.
	a)	VP/VI/Vcap	60/10/30	4-5	—	—	—	—	—
	b)	VP/VI/Vcap	37/3/60	4-5	—	—	—	—	—
10	c)	VP/VCap	60/40	1	1	1-2	4	3	1
	d)	VP/VI/Vcap	65/5/30	4	0	2	1	2	1
	e)	VP/VI/Vcap	50/5/45	4	0	1-2	1	2	1
	f)	VP/VI/VCap	56,5/3,5/40	2	1	3	1	3	1
	g)	VP/VI/VCap	57/3/40	1	1	2	1	3	1
	h)	VP/VI/VCap	57,5/2,5/40	1	1	2	1	3	1
15	i)	VP/VI/Vcap	62,5/2,5/35	1	1	1-2	1	4	2
	j)	VP/VI/VCap	58,5/1,5/40	1	1	1-2	2	3	1
	k)	VP/VI/VCap	52,5/2,5/45	1	1	1-2	1	3	1
	l)	VP/VI/VCap	53/2/45	1	1	1-2	1	3	1
	m)	VP/VI/VCap	51,5/3,5/45	2-3	1	2	1	3	1

20 Beispiele 2:

VP-Vcap-VI Copolymersysteme, enthaltend ein weiteres Monomer D (Bsp. 2d) oder polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp. 2a) + 2b) oder enthaltend weiteres Monomer D und polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp 2c)

25

		Zusammen- setzung	Verhältnis	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C, 75 %r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C, 90 %r.F.	Bt[cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F.	CR[%] 25°C 90%r.F.
30	a)	VP/VI/Vcap + Mowiol 4-88	56,5/3,5/40 5 Gew.-%	1-2	1	1-2	1	3	
	b)	VP/VI/Vcap + Tylose H 4000 G	60/2,5/37,5 5 Gew.-%	1	1	2	1	3	
	c)	VP/VI/Vcap/VFA + Pluriol E 4000	55/2/35/8 5 Gew.-%	1-2	1-2	3	2	3	
35	d)	VP/VI/VCap/Bi- somer S10W	55/2,5/40/2,5	1	2	4	1	3	

40

45

Anwendung

Herstellvorschriften:

Carbopolgel (200 g)

5

3 % Polymer in 0,5 % Carbopol (940 oder Ultrez 21)

Ansatz a): 98,68 g Carbopol Stammlösung (1 %ig mit Euxyl K 100 konserviert)

10

1,32 g Triethanolamin in 250 ml Becherglas

Das TEA wird mit einem Rührer (ca. 90 U/min.) bis zur Klarheit in die Stammlösung eingearbeitet (ca. 15 Min.)

15 Ansatz b) 6,00 g Polymer (Feststoff)
ad 100 g Wasser dest. in 250 ml Erlenmeier

Ist Ansatz b) vollständig gelöst, wird dieser langsam mittels Tropftrichter (ca. 1 Tropfen/sec) in Ansatz a) mit gleicher Rühr-
20 geschwindigkeit eingearbeitet. Ist nach dem Zutropfen der Lösung das fertige Gel entstanden, wird dieses noch ca. 30 Minuten nachgerührt.

Shampoo

25 Herstellung:

Alle Komponenten in Wasser lösen, pH-Wert einstellen und anschließend Verdickungsmittel zugeben.

Aerosolspray

30 Herstellung:

Alle Komponenten einwiegen. Den pH-Wert einstellen, und klare Lösung in Druckgefäß mit Treibgas abfüllen.

Wachs

35 Herstellung:

Die Komponenten der Phase einwiegen, aufschmelzen und gleichmäßig verrühren.

Aerosolschaum

40 Herstellung:

Parfumölphase mischen. Die Komponenten der wässrig-ethanolischen Phase nacheinander zugeben und mischen. Falls angegeben: Verdicker zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert einstellen. Mit Treibgas in ein Druckgefäß abfüllen.

45

38

Pumpspray

Herstellung:

Wässrige Phase anrühren. Die Komponenten der ethanolischen Phase nacheinander zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles in
 5 Pumpsprühflasche abfüllen.

Pumpschaum

Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und in
 10 eine Pumpschaumflasche abfüllen.

Emulsionen Typ O/W (Haarspülungen, ect.)

Herstellung:

Ölige Phase mit Emulgatoren mischen (eventuell bei erhöhter
 15 Temperatur) und wässrige Phase (mit evtl. Verdicker, eventuell
 bei erhöhter Temperatur) beim Rühren zugeben und homogenisieren.

Rezepturen:

20 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol K30

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
25	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K30 Lösung	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl		
30	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisoethiazolinone, Methylisothiazolinone
35	0,10	Vitamin-E-Acetat		Tocopheryl Acetate

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 40 (42) Schülke & Mayr GmbH

39

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol VA64

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	0,50	Carbopol 980	(6)	Carbomer
	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,90	Neutrol TE	(1)	Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
10	4,00	Luviskol VA64 W	(1)	VP/VA Copolymer
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
15	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
	0,10	1,2 Propylenglykol Care	(1)	Propylene Glycol

Lieferanten

- 20 (1) BASF Aktiengesellschaft
 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol K90

25

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Carbopol ETD 2001	(6)	Carbomer
	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
30	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamin
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K90	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
35	0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
	0,10	Isopropylmyristat	(27)	Isopropyl Myristate

Lieferanten

- 40 (1) BASF Aktiengesellschaft
 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 (34) Nipa Laboratories Ltd.
 (27) Cognis Deutschland GmbH

45

40

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1 g) bis 11) und Luviquat Hold

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
5	2,50	Luviquat Hold.	(1)	Polyquaternium-46
	15,00	Ethanol 96 %		Alcohol
	70,30	Wasser dem.		Aqua dem
	5,00	Luviskol K90	(1)	PVP
	0,10	Parfümöl		
10	0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
	2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 15 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (20) Merck KGaA
- (4) Aqualon GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Amaze

20

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	2,00	Amaze	(72)	Corn Starch Modified
25	0,50	Hydagen HCMF	(27)	Chitosan
	q.s.	Parfümöl.		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Abil 8843	(44)	PEG-14 Dimethicone
30	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisoethiazolinone, Methylisothiazolinone
	91,40	Wasser dem.		Aqua dem.

35 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- 40 (44) Th. Goldschmidt AG
- (72) National Starch & Chemical Limited

41

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Styleze CC-10

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	8,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Styleze CC-10	(65)	VP/DMAPA Acrylates Copolymer
	0,05	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	84,85	Wasser dem.		Aqua dem
10	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Dow Corning 190	(16)	Dimethicone Copolyol
	0,10	Euxyl K100	(42)	
15	2,00	Klucel	(4)	Hydroxypropylcellulose

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (4) Aqualon GmbH
- 20 (16) Dow Corning Corporation
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (56) Angus Chemical Company
- (65) ISP Global Technologies Deutschland GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Styleze 2000

25

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
30	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	1,00	Styleze 2000	(65)	VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer
	0,26	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	90,64	Wasser dem.		Aqua dem
35	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Karion F Liquid	(20)	Sorbitol
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
40	2,00	Hydroxypropylguar	-	Hydroxypropylguar

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (20) Merck KGaA
- 45 (42) Schülke & Mayr GmbH
- (56) Angus Chemical Company

42

(65) ISP Global Technologies Deutschland GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Allianz LT-120

5	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Ultrez 10	(6)	Carbomer
	90,01	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
10	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	2,00	Allianz LT-120	(61)	Acrylates/C1-2 Succinates/Hydroxy- acrylates Copolymer
	0,19	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
15	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Pluracare E400	(1)	PEG-8
	0,10	Euxyl K100	(42)	
20	0,50	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (4) Aqualon GmbH
- 25 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (56) Angus Chemical Company
- (61) Röhm & Haas GmbH

30 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Fixomer A30

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35	7,00	Fixomer A30	-	
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
40	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
	84,90	Wasser dem.		Aqua dem.
45	1,00	Sepigel 305	(175)	

43

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (175) Seppic

5

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und PVF

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
10	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	90,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	1,00	PVF	(72)	Polyvinylformamide
15	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
20	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
	0,10	Abil 8843	(44)	PEG-14 Dimethicone

25 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (44) Th. Goldschmidt AG
- 30 (72) National Starch & Chemical Limited

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
35	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	88,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
				Ethylenediamine
40	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
45	0,10	1,2 Propylenglykol Care	(1)	Propylene Glycol

44

0,10 Isopropylmyristat (27) Isopropyl Myristat

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
 5 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 (27) Cognis Deutschland GmbH
 (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

10

%	Rohstoff	Lieferant	INCI
10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
15,00	Ethanol 96 %		
15 72,70	Wasser dem.		Aqua dem
0,10	Parfümöl		
0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose

20

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 (20) Merck KGaA
 25 (4) Aqualon GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

%	Rohstoff	Lieferant	INCI
30 0,50	Carbopol ETD 2001	(6)	Carbomer
88,50	Wasser dem.		Aqua dem.
0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35 q.s.	Parfümöl		
q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
40 0,10	Abil 8843	(44)	PEG-14 Dimethicone

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
 45 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
 (34) Nipa Laboratories Ltd.
 (44) Th. Goldschmidt AG

45

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
10	0,10	Luvitol EHO	(1)	Cetearyl Ethylhexanoate
	0,10	Cetiol HE	(27)	PEG-7 Glyceryl Cocoate
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
15	87,70	Wasser dem.		Aqua dem.
	2,00	Luvigel EM	(1)	Caprylic/Capric Tri- glyceryde, Acrylates Copolymer

20 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH

25 Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	62,60	Ethanol 96 %.		Alcohol
30	30,00	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Dow Corning 190 Polyether	(16)	Dimethicone Copolyol
	0,10	Parfümöl		
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl, Methoxy- cinnamate
35	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 40 (16) Dow Corning Corporation

46

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	0,10	Dow Corning 190 Polyether	(16)	Dimethicone Copolyol
	0,05	Dow Corning 344 fluid	(16)	Cyclomethicone
		q.s. Parfümöl		
	53,85	Ethanol 96 %		Alcohol
	40,00	Wasser dem.		Aqua dem.
10	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
 (16) Dow Corning Corporation

15

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
20	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Nutrilan Keratin W		
	0,10	Elastin PG 2000		Hydrolyzed Elastin
	0,40	Uvinul M 40	(1)	Benzophenone-3
	10,00	Wasser dem.		Aqua dem.
25	84,30	Ethanol 96 %		Alcohol
		q.s. Parfümöl		
	5,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	

Lieferanten

- 30 (1) BASF Aktiengesellschaft

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviquat FC 550

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
35	4,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	Polyvinylcaprolactam
	3,50	Luviquat FC 550	(1)	Polyquaternium-16
	72,20	Ethanol 96 %		Alcohol
40	20,00	Wasser dem. Aqua dem.		
		q.s. Parfümöl		

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft

45

47

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	4,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	0,20	Pluracare E 400	(1)	PEG-8
	0,10	Parfümöl		
	10,00	Wasser dem.		
	85,70	Ethanol 96 %		Alcohol

10

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Pumpspray mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

15

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	26,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	73,70	Ethanol 96 %		Alcohol
20	0,10	Parfümöl		
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
	0,10	Dow Corning 190	(16)	PEG/PPG-18/18 Dimethi- cone

25

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

(16) Dow Corning Corporation

30 Pumpspray mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	26,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35	4,00	Luviskol Plus	(1)	Polyvinylcaprolactam
	69,60	Ethanol 96 %		Alcohol
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
	0,10	Dow Corning 344	(16)	Cyclomethicone
40	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

(16) Dow Corning Corporation

45

48

Aerosolspray NON VOC mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	13,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	0,10	Parfümöl		
	0,10	1,2 Propylenglykol Care	(1)	Propylene Glykol
	0,10	Citroflex 2	(53)	Triethyl Citrate
	46,70	Wasser dem.		Aqua dem
10	40,00	HFC 152A	-	Hydrofluorocarbon 152a

Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
(53) Pfizer Chemie

15

Aerosolspray NON VOC mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviset CAN

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
20	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	2,00	Luviset CAN	(1)	VA/Crotonates/Vinyl
	0,16	AMP	(56)	Neodecanoate Copolymer
25	0,10	Parfümöl		Aminomethyl Propanol
	0,10	Phytantriol	(1)	Phytantriol
	52,64	Wasser dem.		Aqua dem.
	35,00	HFC 152A	-	Hydrofluorocarbon 152a

30 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
(56) Angus Chemical Company

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviset P.U.R.

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
40	7,00	Luviset P.U.R.	(1)	Polyurethane-1
	14,30	Ethanol absolut		Neodecanoate Copolymer
	36,50	Wasser dem.		Alcohol
	0,10	1,2 Propylenglykol Care	(1)	Aqua dem.
45	0,10	Parfümöl		Propylene Glycol
	40,00	DME	-	Dimethylether

49

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol Plus

5

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol Plus.	(1)	Polyvinylcaprolactam
10	17,00	Ethanol absolut		Alcohol
	32,80	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Niacinamide	-	Niacinamide
	0,10	Parfümöl		
	35,00	DME	-	Dimethylether

15

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und

20 Luvimer 100P

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
25	1,00	Luvimer 100P	(1)	Acrylates Copolymer
	0,24	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	35,00	Ethanol absolut		Alcohol
	8,56	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Belsil CM040	(156)	Cyclopentasiloxane
30	0,10	Parfümöl		
	10,00	n-Butan	-	Butane
	35,00	DME	-	Dimethylether

Lieferanten

- 35 (1) BASF Aktiengesellschaft
 (56) Angus Chemical Company
 (156) Wacker Chemie GmbH

40

45

50

Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol VA37

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5				
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	4,00	Luviskol VA37	(1)	VP/VA Copolymer
	38,00	Ethanol absolut		Alcohol
	7,70	Wasser dem.		Aqua dem.
10	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
	0,10	Parfümöl		
	40,00	DME	-	Dimethylether

15 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
(16) Dow Corning Corporation

Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

20 und Luviflex Silk

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
25	4,00	Luviflex Silk.	(1)	PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates Copolymer
	0,47	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	48,23	Ethanol absolut		Alcohol
	0,10	Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
30	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Parfümöl		
	10,00	Propan/Butan	-	Propane/Butane
	30,00	DME	-	Dimethylether

35 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
(56) Angus Chemical Company

40

45

51

Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Amphomer

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5				
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	1,00	Amphomer 28-4910	(72)	Acrylates Copolymer
	0,17	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	43,53	Ethanol absolut		Alcohol
10	0,10	Dow Corning 193	(16)	PEG-12 Dimethicone
	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
	0,10	Parfümöl		
	45,00	DME		-Dimethylether

15 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation
- (56) Angus Chemical Company
- (72) National Starch & Chemical Limited

20

Mischvorschriften

PUMP SCHAUMHAARFESTIGER

25	3,00	Polymer 1g)		
	1,00	Luviquat Mono CP		Hydroxyethyl Cetyl- dimonium Phosphate
	0,20	Cremophor A 25		Ceteareth-25
	0,40	Parfümöl PC 910.781/Cremophor		
30	95,40	Wasser dem.		Aqua dem.
		q.s. Konservierungsmittel		

Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und
35 in eine Pumpschaumflasche abfüllen.

PUMP-SPRAY

40	A	q.s. Cremophor CO 40		PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
		q.s. Parfümöl		
		75,50 Wasser dem.		Aqua dem.
		7,30 Polymer 1h)		
	B	1,00 1,2-Propylenglykol Care		Propylene Glycol
45		0,20 Uvinul P 25		PEG-25 PABA
		1,00 Luviquat HM 552		Polyquaternium-16

52

15,00 Ethanol 96 %

Alcohol

Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander
5 zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen.

STYLING WATER

10	A	0,70 Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
		0,20 Parfümöl	
		75,10 Wasser dem.	Aqua dem.
		7,30 Polymer 1i)	
15	B	1,00 1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		0,50 Luviquat Care	Polyquaternium-44
		0,20 Uvinul P 25	PEG-25 PABA
		15,00 Ethanol 96 %	Alcohol

Herstellung:

20 Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander
zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen.

HAARSCHAUM

25	A	0,70 Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
		0,20 Parfümöl	
		78,50 Wasser dem.	Aqua dem.
30	B	0,50 Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Metho- sulfate
		6,70 Polymer 1g)	
		2,50 Luviquat Hold	Polyquaternium-46
		0,20 Uvinul P 25	PEG-25 PABA
		0,50 Pluracare E 400	PEG-8
		0,20 Cremophor A 25	Ceteareth-25
35		q.s. Konservierungsmittel	
	C	10,00 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)	Propane/Butane

Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander
40 zugeben und gleichmäßig verteilen. Mit Phase C abfüllen.

53

STYLING MOUSSE

5	A	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	
	B	62,85	Wasser dem.	Aqua dem.
		7,00	Polymer 1h)	
		2,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
10		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
		0,05	Uvinul MS 40	Benzophenone-4
		0,20	Dow Corning 949 Cationic	
		15,00	Ethanol 96 %	Alcohol
	C	0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°C)	Propane/Butane

15

Herstellung:

Phase A mischen. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert auf 6-7 einstellen. Mit Phase D abfüllen.

20

SCHAUMFESTIGER

25	A	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	
	B	83,13	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,47	AMP	Aminomethyl Propanol
		0,20	Konservierungsmittel	
30		0,20	Abil B 8843	Dimethicone Copolyol
	C	4,00	Polymer 11)	
	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°C)	Propane/Butane

Herstellung:

Phase A mischen. Phase B einwiegen und klar lösen. Phase B in Phase A einrühren.

35 Phase C zugeben und rühren. Mit Phase D abfüllen.

WETLOOK-SCHAUMFESTIGER

40	A	3,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		0,20	Parfümöl	
	B	78,80	Wasser dem.	Aqua dem.
45	C	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		q.s.	Konservierungsmittel	
		3,00	Polymer 11)	
	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°C)	Propane/Butane

54

Herstellung:

Phase A mischen. Phase B in Phase A einrühren. Phase C zugeben.
Mit Phase D abfüllen.

5 SCHAUMCONDITIONER

5,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
5,00	Polymer 1f)	
0,50	Luviquat Mono CP	Hydroxyethyl Cetyl-
10		dimonium Phosphate
10,00	Ethanol abs.	Alcohol
0,40	Parfümöl "Carina"/Cremophor RH	
q.s.	Konservierungsmittel	
69,10	Wasser dem.	Aqua dem.
15	10,00 Propan/Butan	Propane/Butane

Herstellung:

Alles zusammenwiegen, rühren bis homogen verteilt, abfüllen.

20 GLANZ HAARWACHS

5,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
5,00	Rizinusöl	Castor (Ricinus
		Communis) Oil
25	17,00 Vaseline	Petrolatum
	7,00 TeCero-Wachs 1030 K	Microcrystalline Wax
	6,00 Bienenwachs 3044 PH	Bees Wax
	5,00 Polymer 1i) (wasserfrei)	
	3,00 Uvinul MBC 95	4-Methylbenzylidene
30		Camphor
	2,00 Uvinul BMBM	Butyl Methoxydibenzoyl-
		methane
	0,10 Phytantriol	Phytantriol
	0,50 Phenoxyethanol	Phenoxyethanol
35	48,40 Paraffinöl, dickflüssig	Mineral Oil
	,00 Dow Corning 556 fluid	Phenyl Trimethicone
	q.s. Parfümöl	

Herstellung:

40 Die Komponenten der Phase A einwiegen und aufschmelzen.

FARB-BALSAM

5	A	1,50	Cremophor A 6	Ceteareth-6, Stearyl Alcohol
		1,50	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		3,00	Cetylstearylalkohol	Cetearyl Alcohol
		6,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
		0,30	Phytantriol	Phytantriol
	B	7,70	Luviquat Care	Polyquaternium-44
		6,00	Polymer 11)	
10		2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		1,00	D-Panthenol USP	Panthenol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		70,87	Wasser dem.	Aqua dem.
15	C	0,05	Basic Violet 14	C.I. 42510, Basic Violet 14
		0,08	Basic Red 76	C.I. 12245, Basic Red 76
		q.s.	Parfümöl	
		q.s.	Citronensäure	Citric Acid

Herstellung:

- 20 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren, kurz nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren. Den pH-Wert auf 6 bis 7 einstellen.

25 HAIR REPAIR TREATMENT

30	A	0,20	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
		3,00	Polymer 1f)	
		0,10	Phytantriol	Phytantriol
		2,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	B	q.s.	Parfümöl	
		2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
35	C	79,70	Wasser dem.	Aqua dem.
	D	2,00	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
40		1,00	Silikonöl SF 1288	Dimethicone Copolyol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		10,00	Ethanol 96 %	Alcohol
		q.s.	Citronensäure	Citric Acid

Herstellung:

- Die Phasen A und B getrennt mischen. Phase C in Phase B einrühren. Die Lösung aus den Phasen B und C in die Phase A einrühren. Phase D zugeben und rühren bis zur Verdickung.
- 45 Den pH-Wert auf 4 bis 5 einstellen.

HAIR GUM

5	A	0,50	Glucamate SSE-20	PEG-20 Methyl Glucose
				Sesquistearate
		q.s.	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		q.s.	Parfümöl	
		30,00	Wasser dem.	Aqua dem.
	B	10,00	Luviquat Hold	Polyquaternium-46
10		2,00	Luviskol K 90	PVP
		6,00	Polymer 2a)	
		0,30	Germall 115	Imidazolidinyl Urea
		0,10	Euxyl K 100	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
15				Methylisothiazone
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
		5,00	Pluracare E 6000	PEG 90
		3,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		40,10	Wasser dem.	Aqua dem.
20	C	2,50	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose

Herstellung:

Phase A solubilisieren. Phase B lösen und in Phase A einrühren.
Phase C in die Lösung aus den Phasen A und B einrühren.

25

SILKY HAAR-COCKTAIL

30	A	3,00	Luvigel EM	Caprylic/Capric Triglyceride,
				Acrylates Copolymer
		3,00	Polymer 2a) (wasserfrei)	
		0,50	Wacker Belsil DMC 6031	Dimethicone Copolyol
		2,00	Wacker Belsil DM 1000	Dimethicone
		3,00	Wacker Belsil CM 1000	Cyclomethicone, Dimethiconol
		2,00	Wacker Belsil ADM 6057E	Amodimethicone, Cetrimonium
35				Chloride, Trideceth-10
		2,00	Wacker Belsil PDM 200	Phenyl Trimethicone
		1,00	Macadamianußöl	Macadamia (Ternifolia)
				Nut Oil
		0,50	Vitamin E-Acetat	Tocopheryl Acetate
40		1,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		q.s.	Parfümöl	
	B	77,54	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,46	AMP	Aminomethyl Propanol
45		4,00	Luviflex Silk	PEG/PPG-25/25 Dimethicone/
				Acrylates Copolymer
		q.s.	Konservierungsmittel	

57

Herstellung:

Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B lösen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren.

5 OIL SHEEN MOISTURIZER

10	A	2,00	Cetylalkohol	Cetyl Alcohol
		1,00	Solan ELD	PEG-75 Lanolin
		4,00	Glycerinmonostearat	Glyceryl Stearate
		1,00	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		4,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
15	B	10,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		5,00	Polymer 2b)	
		2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		1,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		1,50	Silicone Microemulsion	Trimethylsilylamodimethicone, SM 2115 Octoxynol-40, Isolaureth-6, Glycerin
20	C	1,00	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
		67,00	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		q.s.	Parfümöl	
25		q.s.	Citronensäure	Citric Acid

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C zugeben und nochmals gut homogenisieren.

30

SETTING CREAM HIGH GLOSS

35	A	5,00	Cetylalkohol	Cetyl Alcohol
		10,00	Tegin	Glyceryl Stearate SE
		5,00	Isopropylmyristat	Isopropyl Myristate
		q.s.	Konservierungsmittel	
		1,00	Dow Corning 200 fluid	Dimethicone
40	B	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		5,00	Polymer 2b)	
		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		2,00	Luviskol K 30	PVP
		66,80	Wasser dem.	Aqua dem.
45	C	q.s.	Parfümöl	

58

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

5

DAUERWELLE

10	A	70,95	Wasser dem.	Aqua dem.
		3,00	Polymer 2c)	
		0,20	Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
		1,25	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
15	B	8,00	Thioglykolsäure 80 %	Thioglycolic Acid
	C	11,00	Ammoniaklösung 25 %	Ammonium Hydroxide
	D	5,00	Ammoniumcarbonat	Ammonium Carbonate

Herstellung:

20 Die Komponenten der Phase A einwiegen und mischen. Phase B in Phase A einrühren.

FIXIERUNG FÜR DAUERWELLE

25	A	1,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		0,20	Parfümöl	
		2,00	Polymer 2c)	
30	B	91,60	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,20	Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		2,50	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		q.s.	Konservierungsmittel	
	C	2,30	Wasserstoffperoxid 30 %	Hydrogen Peroxid
35	D	q.s.	Phosphorsäure 85 %	Phosphoric Acid

Herstellung:

Phase A solubilisieren. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und erneut rühren. Den pH-Wert auf 3,0 bis 3,5 einstellen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten aus

- 5
1 bis 98,9 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
1 bis 98,9 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
0,1 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
10 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

wobei das Gewichtsverhältnis von Monomer C zu Monomer B
kleiner als 1:12 ist,

- 15
in kosmetischen Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat besteht aus

- 20 30 bis 59 Gew.-% Monomer A
40 bis 69 Gew.-% Monomer B
1 bis 4,9 Gew.-% Monomer C
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
25 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E

3. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarfestigungsmitteln und Haarshampoo.

- 30
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in hautkosmetischen Zubereitungen.

5. Haarfestigende Zubereitungen, insbesondere in Form von Schäumen, Mousse, Spray oder Gel, wobei als wirksamer Bestandteil
35 ein Polymerisat gemäß Anspruch 1 bis 2 verwendet wird.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/11 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6 November 1991 (1991-11-06) claims 1,10,11; examples 33-35,39; table 3	1-5
X	US 6 191 188 B1 (SCHEHLMANN VOLKER ET AL) 20 February 2001 (2001-02-20) - cited in the application claims 1,9,10	1-5
X	DE 12 61 822 B (BASF AG) 29 February 1968 (1968-02-29) cited in the application column 1, line 7-20; claim 1; example 2	1-5
X	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) column 4, line 54-61; claims 1,5-11	1-5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2004

Date of mailing of the international search report

04/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Yon, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10373

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 30368 A (COTY BV; GERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18 April 2002 (2002-04-18) claim 1; examples 1-4	1-5
X	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12 June 1996 (1996-06-12) claim 1	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10373

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0455081	A	06-11-1991	DE 4013872 A1	31-10-1991
			CA 2040963 A1	31-10-1991
			DE 59102050 D1	04-08-1994
			EP 0455081 A1	06-11-1991
			ES 2056516 T3	01-10-1994
			JP 3442407 B2	02-09-2003
			JP 4225912 A	14-08-1992
			JP 3469177 B2	25-11-2003
			JP 2001097832 A	10-04-2001
US 6191188	B1	20-02-2001	DE 19701018 A1	15-10-1998
			AT 206909 T	15-11-2001
			AU 720400 B2	01-06-2000
			AU 5761698 A	07-08-1998
			BR 9714279 A	18-04-2000
			CN 1248905 A	29-03-2000
			CZ 9902460 A3	13-10-1999
			DE 59705001 D1	22-11-2001
			WO 9831328 A1	23-07-1998
			EP 0939611 A1	08-09-1999
			ES 2165635 T3	16-03-2002
			HU 0000818 A2	28-08-2000
			JP 2001508456 T	26-06-2001
			NO 993440 A	13-09-1999
			RU 2197222 C2	27-01-2003
			TW 427915 B	01-04-2001
			ZA 9800251 A	13-07-1999
DE 1261822	B	29-02-1968	GB 1080237 A	23-08-1967
			JP 49008432 B	26-02-1974
US 5869032	A	09-02-1999	DE 4443568 A1	13-06-1996
			CA 2164554 A1	08-06-1996
			DE 59507952 D1	13-04-2000
			EP 0715843 A1	12-06-1996
			ES 2144092 T3	01-06-2000
			JP 8259635 A	08-10-1996
WO 0230368	A	18-04-2002	DE 10053052 A1	06-06-2002
			WO 0230368 A2	18-04-2002
			EP 1324738 A2	09-07-2003
EP 0715843	A	12-06-1996	DE 4443568 A1	13-06-1996
			CA 2164554 A1	08-06-1996
			DE 59507952 D1	13-04-2000
			EP 0715843 A1	12-06-1996
			ES 2144092 T3	01-06-2000
			JP 8259635 A	08-10-1996
			US 5869032 A	09-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10373

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/11 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6. November 1991 (1991-11-06) Ansprüche 1,10,11; Beispiele 33-35,39; Tabelle 3	1-5
X	US 6 191 188 B1 (SCHELMANN VOLKER ET AL) 20. Februar 2001 (2001-02-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,9,10	1-5
X	DE 12 61 822 B (BASF AG) 29. Februar 1968 (1968-02-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 7-20; Anspruch 1; Beispiel 2	1-5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04.02.2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Yon, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10373

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Spalte 4, Zeilen 54-61; Ansprüche 1,5-11 -----	1-5
X	WO 02/30368 A (COTY BV ; CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18. April 2002 (2002-04-18) Anspruch 1; Beispiele 1-4 -----	1-5
X	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Anspruch 1 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/10373

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0455081	A	06-11-1991	DE 4013872 A1	31-10-1991
			CA 2040963 A1	31-10-1991
			DE 59102050 D1	04-08-1994
			EP 0455081 A1	06-11-1991
			ES 2056516 T3	01-10-1994
			JP 3442407 B2	02-09-2003
			JP 4225912 A	14-08-1992
			JP 3469177 B2	25-11-2003
			JP 2001097832 A	10-04-2001
US 6191188	B1	20-02-2001	DE 19701018 A1	15-10-1998
			AT 206909 T	15-11-2001
			AU 720400 B2	01-06-2000
			AU 5761698 A	07-08-1998
			BR 9714279 A	18-04-2000
			CA 2277432 A1	23-07-1998
			CN 1248905 A	29-03-2000
			CZ 9902460 A3	13-10-1999
			DE 59705001 D1	22-11-2001
			WO 9831328 A1	23-07-1998
			EP 0939611 A1	08-09-1999
			ES 2165635 T3	16-03-2002
			HU 0000818 A2	28-08-2000
			JP 2001508456 T	26-06-2001
			NO 993440 A	13-09-1999
			RU 2197222 C2	27-01-2003
			TW 427915 B	01-04-2001
			ZA 9800251 A	13-07-1999
DE 1261822	B	29-02-1968	GB 1080237 A	23-08-1967
			JP 49008432 B	26-02-1974
US 5869032	A	09-02-1999	DE 4443568 A1	13-06-1996
			CA 2164554 A1	08-06-1996
			DE 59507952 D1	13-04-2000
			EP 0715843 A1	12-06-1996
			ES 2144092 T3	01-06-2000
			JP 8259635 A	08-10-1996
WO 0230368	A	18-04-2002	DE 10053052 A1	06-06-2002
			WO 0230368 A2	18-04-2002
			EP 1324738 A2	09-07-2003
			US 2004013624 A1	22-01-2004
EP 0715843	A	12-06-1996	DE 4443568 A1	13-06-1996
			CA 2164554 A1	08-06-1996
			DE 59507952 D1	13-04-2000
			EP 0715843 A1	12-06-1996
			ES 2144092 T3	01-06-2000
			JP 8259635 A	08-10-1996
			US 5869032 A	09-02-1999